

JAPANESE UNEXAMINED PATENT PUBLICATION

No. 2004-158534

Date of publication : June 3, 2004  
Application No. : 2002-320941  
Date of filing : November 5, 2002  
Applicant : Kabushiki Kaisha Kobe Seiko Sho  
Inventors : Kaoru MASUDA, et al.  
Title of the Invention : Method for cleaning micro structures

Abstract

Purpose:

To provide a method for cleaning microstructures that enables to efficiently remove contaminants such as resist residues without giving damages to necessary materials for semiconductor wafers including low-k film.

Constitution:

In the cleaning method comprising brining microstructures into contact with a high-pressure fluid of a cleaning composition essentially including carbon dioxide and a cleaning component to remove materials deposited on the microstructures, the cleaning component includes hydrogen fluoride.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-158534

(P2004-158534A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004. 6. 3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>H01L 21/304  
C23G 1/02

F1

H01L 21/304 647Z  
H01L 21/304 642A  
C23G 1/02

テーマコード(参考)

4K053

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-320941(P2002-320941)

(22) 出願日 平成14年11月5日(2002. 11. 5)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番2  
6号

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司

(74) 代理人 100075409

弁理士 植木 久一

(72) 発明者 増田 薫

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 飯島 勝之

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

Fターム(参考) 4K053 PA11 QA04 QA07 RA12 RA17

RA40 SA06 XA50 YA03 YA04

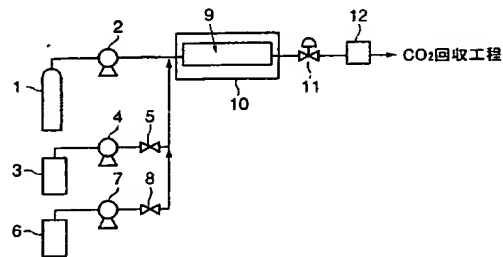
(54) 【発明の名称】 微細構造体の洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 特にLow-k膜等の半導体ウエハにとって必要な物質に対してダメージを与えることなく、レジスト残渣等の汚染物質を効率よく除去することのできる微細構造体の洗浄方法を提供する。

【解決手段】 二酸化炭素と洗浄成分を必須的に含む洗浄剤組成物を、高圧下で流体状にして微細構造体と接触させることにより微細構造体に付着している物質を除去するための洗浄方法であって、前記洗浄成分としてフッ化水素を用いることを特徴とする微細構造体の洗浄方法である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

二酸化炭素と洗浄成分を必須的に含む洗浄剤組成物を、高压下で流体状にして微細構造体と接触させることにより微細構造体に付着している物質を除去するための洗浄方法であって、前記洗浄成分としてフッ化水素を用いることを特徴とする微細構造体の洗浄方法。

## 【請求項 2】

洗浄剤組成物中のフッ化水素の濃度が 0.0001～0.5 質量%である請求項 1 に記載の洗浄方法。

## 【請求項 3】

フッ化水素酸を高压二酸化炭素と混合することにより上記洗浄剤組成物を調製するものである請求項 1 または 2 に記載の洗浄方法。

## 【請求項 4】

洗浄剤組成物中の水の濃度を 0.0001～0.5 質量%に調整するものである請求項 3 に記載の洗浄方法。

## 【請求項 5】

洗浄剤組成物がさらにアルコールを 1 質量%以上含んでいる請求項 1～4 のいずれかに記載の洗浄方法。

## 【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の洗浄方法によって洗浄されたことを特徴とする微細構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体ウエハのような表面に微細な凹凸（微細構造表面）を有する構造体に対する洗浄方法に関し、例えば半導体製造プロセスにおけるレジスト残渣等を半導体ウエハから剥離除去するための洗浄方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体製造プロセスの中では、レジストを用いてパターン形成する工程が多用されているが、エッチング後、マスキングの役目を果たした後の不要となったレジストは、酸素プラズマ等でアッシング（灰化）することにより除去される（アッシング工程）。アッシング工程の後には、エッチング工程での残存物や、アッシング工程でも除去できなかったレジスト残渣等の汚染物質をウエハ表面から剥離・除去するための洗浄工程が必要となる。この洗浄工程は、アッシング工程の後だけでなく、半導体製造プロセスに頻出する重要工程である。

## 【0003】

近年では、洗浄工程において、低粘度で浸透力に優れた液化または超臨界（以下、「高压」で代表する）の二酸化炭素を洗浄液やリンス液の媒体として使用する検討がなされている。水を媒体とするウェット洗浄に比べ、高压二酸化炭素は、微細なパターンの間への浸透力に優れて洗浄効果が高い上に、気液界面を生じさせずに乾燥できるため毛管力でパターンを倒すおそれがない。

## 【0004】

しかし、高压二酸化炭素は低粘度溶媒として機能するものの、汚染物質に対する溶解力が不十分であり、単独では洗浄力が不足する。そこで、本発明者等は、高压二酸化炭素に洗浄成分として塩基性物質を加えると共に、この塩基性物質等を溶解させるための相溶化剤としてアルコールを加えて洗浄する方法を発明し、既に出願した（特許文献 1）。

## 【0005】

しかしながら、本発明者等がさらに検討したところ、最近、多用されるようになってきた低誘電率層間絶縁膜（Low-k 膜）が形成されている半導体ウエハを、塩基性物質が含まれる超臨界流体を用いて洗浄した場合、ウエハの品質が低下してしまうという問題が発

10

20

30

40

50

生した。この問題は、レジスト残渣を除去する能力の高い洗浄成分ほど頻出している。これは洗浄成分が、レジスト残渣と類似する構成のLow-k膜をエッチングしてしまうために、ダメージをLow-k膜に与えて、微細パターンの形状を変えることに起因すると考えられる。

【0006】

【特許文献1】

特開2002-237481号（第2～4頁）

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明では、特にLow-k膜等の半導体ウエハにとって必要な物質に対してダメージを与えることなく、レジスト残渣等の汚染物質を効率よく除去することのできる微細構造体の洗浄方法を提供することを課題として掲げた。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明法は、二酸化炭素と洗浄成分を必須的に含む洗浄剤組成物を高圧下で流体状にして微細構造体と接触させることにより微細構造体に付着している物質を除去するための洗浄方法であって、前記洗浄成分としてフッ化水素を用いるところに要旨を有する。高圧の流体状二酸化炭素の浸透力とフッ化水素の高い洗浄力によって、パターン倒壊等の不都合を起こさずに、レジスト残渣等の汚染物質を効率よく除去することができるようになった。

【0009】

洗浄剤組成物中のフッ化水素の濃度が0.0001～0.5質量%であると、Low-k膜に対するダメージを小さく、かつ洗浄効率を高くできるため、本発明法の好ましい実施態様である。また、装置に対する腐食を抑制できるので、装置の長寿命化の点でも好ましい。

【0010】

常温で気体のフッ化水素を気体のまま高圧容器へ供給して高圧二酸化炭素と混合する方法も採用可能であるが、フッ化水素酸を高圧二酸化炭素と混合することにより上記洗浄剤組成物を調製する方法では、洗浄剤組成物中のフッ化水素濃度を低いレベルに制御するのが容易となる。

【0011】

フッ化水素酸を用いる場合には、洗浄剤組成物中の水の濃度を0.0001～0.5質量%に調整することが好ましい。Low-k膜等に対するダメージをより一層小さくすることができる。

【0012】

洗浄剤組成物は、さらにアルコールを1質量%以上含んでいることが好ましい。特にダメージを受けやすいLow-k膜が形成されている微細構造体を洗浄する場合、アルコール類がLow-k膜を保護して、ダメージを小さくするからである。

【0013】

なお、本発明には、本発明の洗浄方法によって洗浄された微細構造体も含まれる。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の洗浄方法の対象は微細構造体であり、例えばアッシング後のレジスト残渣等の汚染物質が微細な凹凸近傍に付着している半導体ウエハが代表として挙げられる。

【0015】

レジスト残渣は、レジストポリマーがアッシング工程を経て無機ポリマー化したものや、エッチングガスのフッ素によって変性したもの、あるいは、反射防止膜に用いられたポリイミド等の変性体等からなると考えられている。本発明法は、このようなアッシング後のレジスト残渣を除去するのに好適である。もちろん、本発明の洗浄方法は、レジスト残渣を除去する場合に限られず、半導体ウエハ製造プロセス中で、レジスト残渣以外の除去すべき物質がウエハ上に存在している場合にも適用可能である。例えば、アッシング前のレ

10

20

30

40

50

ジストやインプラ後のレジスト等を除去する際や、平坦なウエハ表面上に微細凸部として存在するCMP後の残渣等を半導体ウエハ表面から除去する際にも、本発明の洗浄方法が好適に利用できる。

#### 【0016】

本発明法は、特に、Low-k膜のような洗浄工程でダメージを受けやすい膜が形成された半導体ウエハに適用することが望ましい。適用可能なLow-k膜は、ハイブリッド型MSQ（メチルシルセスキオキサン）系のLow-k膜（例えば、JSR社の「JSRLKD」シリーズ等）、CVD法によるSi系Low-k膜（例えば、Applied Materials社の「Black Diamond」等）、有機系Low-k膜（例えば、ダウ・ケミカル社の「SiLK」（登録商標）、ハネウェル社の「FLARE」（登録商標））等が挙げられる。Low-k膜は、スピノン方式で形成されたもの、CVD法で形成されたもの等、いずれでも構わない。また、多孔質膜（ポーラスタイプ）であっても、本発明法であればポア内に不純物を残すことがないため、好ましく適用できる。なお、本発明法は、このようなダメージを受けやすい膜が形成されていない半導体ウエハに対して適用することも可能である。

#### 【0017】

さらに、本発明法の洗浄対象の微細構造体は、半導体ウエハに限定されず、金属、プラスチック、セラミックス等の各種基材の表面に微細なパターンが形成されていて、除去すべき物質がその表面に付着もしくは残留しているような洗浄対象物であれば、本発明の洗浄方法の対象とすることができる。

#### 【0018】

本発明の洗浄方法は、高圧の二酸化炭素だけでは洗浄力が不十分である点を考慮して、フッ化水素を洗浄成分として採用したものである。ここで、二酸化炭素を高圧の流体状として利用するのは、拡散係数が高く、溶解した汚染物を媒体中に容易に分散することができるためであり、さらに高圧にして超臨界流体にした場合には、気体と液体の中間の性質を有するようになって、微細な凹部内にもより一層浸透しやすくなるためである。ここで、高圧とは5MPa以上を意味し、超臨界二酸化炭素とするには31℃、7.1MPa以上とすればよい。ただし、5MPa以上で20℃以上であれば、二酸化炭素はガス流体状となり、洗浄用媒体として十分な浸透力を示すことから、この条件で洗浄しても構わない。

#### 【0019】

本発明法では、高圧二酸化炭素と洗浄成分としてのフッ化水素（HF）を必須的に含む洗浄剤組成物を用いる。HFは、これまでも、半導体ウエハのウェット洗浄やドライ洗浄の洗浄剤として用いられているが、ウェット洗浄では1質量%程度の高濃度のフッ化水素酸が用いられており、取扱い性が悪い。また、ドライ洗浄では、HFガスによってLow-k膜がエッチングを受けてエッチング残渣によるパーティクルが発生し、水を用いたリンス工程が必要となる。このリンス工程で用いられる水によって、Low-k膜自体がダメージを受けたり、ポーラス（多孔質）Low-k膜であれば微細ポア中に水が残存して誘電率が高くなる等の悪影響が知られていた。しかし、本発明法では、HFを高圧二酸化炭素と組み合わせることで、洗浄剤組成物中のHF濃度を低くしてLow-k膜に対するダメージを抑えても、高圧二酸化炭素の有する優れた浸透力が洗浄能力を高めるため、効率のよい洗浄が可能となった。

#### 【0020】

HFは、洗浄剤組成物100質量%中、0.0001～0.5質量%とすることが好ましい。洗浄能力を良好に発揮し得るHFの量と、Low-k膜等のダメージを受けやすい膜に対するダメージをなるべく小さくするためには、上記範囲にする必要がある。0.5質量%を超えてHFを存在させると、Low-k膜に対するダメージが避けられない。より好ましい上限は0.2質量%である。なお、Low-k膜に対するダメージとは、洗浄工程で、Low-k膜そのものがエッチングされて目減りしたり、エッチングによって生じた新たな残渣が洗浄工程後もウエハの上に残存してしまうことを意味する。

#### 【0021】

H F が少ないほど、上記ダメージは小さくなるが、0.0001質量%以上存在していないと、洗浄に時間がかかるというデメリットがあるので、下限は0.0001質量%が好ましい。より好ましい下限は0.0002質量%、さらに好ましい下限は0.001質量%である。

#### 【0022】

上記H Fを高圧二酸化炭素に対し気体状で供給することで、本発明の洗浄剤組成物を得ることができる。

#### 【0023】

また、H Fの水溶液であるフッ化水素酸を高圧二酸化炭素と混合することで洗浄剤組成物を調製してもよい。フッ化水素酸を用いれば、洗浄剤組成物中のH Fの濃度をかなり低くする場合でも、フッ化水素酸としての二酸化炭素への供給量を考慮すればよいので、H Fそのものを気体状で供給する場合に比べて、供給量の制御が容易となるというメリットがある。さらに、後述するアルコールとフッ化水素酸を混合して二酸化炭素に供給すれば、H F供給量の制御が一層容易となる。すなわち、フッ化水素酸は、だいたい50質量%の水溶液として工業的に入手可能なので、これにアルコールを混合して1～5質量%程度にまでH F濃度を薄めておけば、高圧二酸化炭素と混合される段階ではH Fはさらに希釈されることとなり、上記した好ましいH F濃度に調製するのが容易となるのである。フッ化水素酸を用いて洗浄剤組成物を調製するときの洗浄剤組成物100質量%中の水の量は0.0001～0.5質量%が好ましい。

#### 【0024】

ダメージを受けやすいLow-k膜が形成されている半導体ウェハを洗浄する場合は、洗浄剤組成物にアルコールを併存させることが好ましい。アルコールは、H Fの洗浄作用を和らげて、Low-k膜に対するダメージを小さくする作用を有しているためである。また、アルコールは、フッ化水素酸の水や、二酸化炭素に溶けにくい汚染物質を二酸化炭素に溶け易くする相溶化剤的効果も発揮する。このようなLow-k膜保護作用や相溶化剤的効果を発揮させるには、洗浄剤組成物中、1質量%以上含まれていることが好ましい。より好ましい下限は2質量%である。上限は特に限定されないが、アルコールを多くすると、洗浄媒体である高圧二酸化炭素量が減って、高圧二酸化炭素に由来する優れた浸透力を発揮しにくくなるため、20質量%以下とすることが好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。なお、アルコールは洗浄工程が終了した後の第1リンス工程にも利用できる

#### 【0025】

アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ヘキサフルオロイソプロパノール等が挙げられる。

#### 【0026】

以上のように本発明法で用いることのできる洗浄剤組成物は、二酸化炭素とH Fを必須的に含み、好ましい実施態様としては、フッ化水素酸とアルコールとを含むものであるが、本発明の目的を損なわない範囲で他の化合物が含まれていてもよい。

#### 【0027】

次に、上記洗浄剤組成物を用いて微細構造体を洗浄するための具体的な方法を図面を用いて説明する。図1は、本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の一例である。1は二酸化炭素ポンプ、2は二酸化炭素送液ポンプ、3は洗浄成分タンク、4は洗浄成分送液ポンプ、5は切り替えバルブ、6はリンス成分タンク、7はリンス成分送液ポンプ、8は切り替えバルブ、9は高圧容器、10は恒温槽である。この図1では、洗浄成分としてフッ化水素酸とアルコールの混合液を供給する方法を採用しており、洗浄成分タンク3には、フッ化水素酸とアルコールの混合液が、リンス成分タンク6にはアルコールが貯蔵されているものとする。なお、洗浄成分タンク3にはフッ化水素酸のみを貯蔵しておき、アルコールは必要に応じてリンス成分タンク6から別途供給するように構成してもよい。さらに

、フッ化水素酸ではなく、HFを気体状で高圧容器9へと供給するように構成してもよい。

#### 【0028】

図1の装置で洗浄工程を実施する際には、まず、洗浄対象物を高圧容器9の中に入れる。次いで、液化二酸化炭素ポンプ1から、ポンプ2で二酸化炭素を高圧容器9へと供給して圧力を調整しながら、恒温槽10により高圧容器9を所定の温度に設定する。恒温槽10に代えて、高圧容器9として加熱装置付きのものを用いても良い。次いで、洗浄成分（フッ化水素酸とアルコールの混合液）をそれぞれのタンク3および6から、ポンプ4および7を用いて高圧容器9へ導入することにより、洗浄工程が始まる。このとき、二酸化炭素、洗浄成分の送給は、連続的に行うものでも、所定の圧力に達した段階で送給を止める（あるいは送給を止めて循環させる）バッチ式であっても、いずれでも良い。

10

#### 【0029】

洗浄工程は、20～120℃で行う。20℃よりも低いと、洗浄が終了するのに時間がかかり、効率が低くなる。超臨界二酸化炭素とするのであれば31℃以上とする。120℃を超えても洗浄効率の向上が認められない上、エネルギー的に無駄である。より好ましい温度の上限は100℃、さらに好ましい上限は80℃である。圧力は、5～30MPaが好ましく、より好ましくは7.1～20MPaで行うとよい。洗浄に要する時間は、洗浄対象物の大きさや汚染物質の量等に応じて適宜変更すればよいが、洗浄に長時間かけるとLow-work膜のダメージが大きくなる上に、効率的でないため、一般的なウエハ1枚であれば3分以下が好ましく、2分以下がより好ましい。

20

#### 【0030】

洗浄を行った後は、リンス工程を行う。リンス工程では、レジスト残渣等が混在する洗浄後の溶液を、いきなり二酸化炭素のみと混合すると、汚染物質が析出したり、洗浄工程で生じたパーティクルが微細構造体表面に残存することが考えられるため、まず二酸化炭素とアルコールとの混合物による第1リンス工程を行う。洗浄工程から第1リンス工程切り替え時に、高圧容器9内でバックミキシングによって液組成が変化し得る可能性があるが、アルコールと二酸化炭素の混合物を第1リンス液として用いると、この液組成変化を少なくでき、溶解度の変化を小さくできるため、洗浄成分の析出等の不都合を回避することができる。この点で、洗浄成分に混合したアルコールと、リンス工程で用いるアルコールは同じアルコールを用いることが好ましい。

30

#### 【0031】

第1リンス工程では、洗浄成分の送給を切り替えバルブ5によって止め、二酸化炭素とアルコールとを高圧容器9へ導入しながら、導入量に応じて（流量計12をチェックしても良い）、洗浄後の溶液を高圧容器9から導出させればよい。またこの工程中、切り替えバルブ8を用いて、徐々にまたは段階的に、アルコールの送給量を低減させ、最終的には二酸化炭素のみを高圧容器9に充填させる（第2リンス工程）ようにすることが好ましい。乾燥が容易だからである。洗浄工程およびリンス工程で導出された液体は、例えば気液分離装置等からなる二酸化炭素回収工程において、ガス状二酸化炭素と、液状成分とに分離できるので、各成分を回収して再利用することが可能である。

40

#### 【0032】

リンス工程終了後は、圧力調整弁11によって、高圧容器9の内部を常圧にすると、二酸化炭素は、ほとんど瞬時に気体になって蒸発するので、基板等の洗浄対象物は、その表面にシミ等が生じることもなく、また、微細パターンが破壊されることもなく、乾燥する。

#### 【0033】

なお、上記図1の装置は、最も簡単な構成の例であり、公知の手段で装置構成を変えても構わない。

#### 【0034】

#### 【実施例】

以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包

50

含まれる。

【0035】

#### 実験例1

Siウエハ上に、スピノン方式で、有機シリコン系MSQ原料を塗布・加熱して、MSQ系ボークラスLow-k膜を形成した。その上にArF用のフォトレジストによってパターンを作り、露光・現像して、ラインとスペース（幅130nm）が交互に現れるレジストパターンと、約10 $\mu$ m角の広幅のパターンからなるウエハサンプルを作成した。フッ素系ガスでエッチングしてLow-k膜にパターンを作った後、水素プラズマでアッシング処理を施してレジストの除去を行った。アッシング処理後にウエハ表面を観察したところ、レジストが塗布されていたライン上と、広幅パターンの上にレジスト残渣が認められた。

10

【0036】

図1に示した装置を用いて、このアッシング処理後のサンプルを高圧容器9の中へ置き、高圧容器9の蓋を閉じ、液化二酸化炭素ポンプ1から、ポンプ2で二酸化炭素を高圧容器9へと供給して、表1に示した所定の圧力となるように調整しながら、恒温槽10により高圧容器9を表1に示した所定温度に保持した。ついで、表1に示した組成となるように、洗浄成分をタンク3からポンプ4を用いて高圧容器9へと導入し、高圧容器9の内部の圧力を表1に示した所定の圧力になるように圧力調整弁の開閉を行った。表1に示した組成と時間の洗浄工程を行い、洗浄成分として用いたアルコール（5質量%）と二酸化炭素による第1リンス工程と、二酸化炭素のみの第2リンス工程を行った後、ポンプ2を停止し、圧力調整弁11を開けて高圧容器9内の圧力を常圧に戻し、ウエハを取り出した。

20

【0037】

なお、表1中、EtOHはエタノールを、IPAはイソプロパノールを、MeOHはメタノールを表し、これらのアルコール量は、洗浄液100質量%のうちのCO<sub>2</sub>、HFおよびH<sub>2</sub>O以外の残部である。また、Run No. 17ではアルコールを使用しなかった。

【0038】

洗浄によるレジスト残渣の除去度合いと、Low-k膜のダメージ（エッチングされたことによるラインパターン幅の変化）と、Low-k膜がエッチングされたことによって新たな残渣が生じたか否かを、走査型電子顕微鏡で5万倍で観察し、下記基準で判断して結果を表1に併記した。

30

【0039】

〔洗浄性（レジスト残渣の除去性）〕

○：残渣がどこにも認められない

△：ライン上または広幅パターンのどちらかの残渣が一部認められる

×：いずれの残渣も除去されていない

〔Low-k膜のダメージ〕

○：ライン幅の変化が処理前に比べて5%未満の減少に留まっている

△：ライン幅の変化が処理前に比べて5%以上減少しているがパターンは倒れていない

×：エッチングが進みすぎて、ラインパターンが倒壊している

〔Low-k膜の残渣〕

○：あらたな残渣が発生していない

×：Low-k膜がエッチングされて残渣が生じている。

40

【0040】

【表1】

Run	操作条件		洗浄液組成（質量％）				洗浄時間 (分)	評価結果		
	温度 (℃)	圧力 (MPa)	CO <sub>2</sub>	HF	H <sub>2</sub> O	アルコール		洗浄性	Low-k膜	
									ダメージ	残渣
1	40	15	95	0.05	0.05	EtOH	1	○	○	○
2	50	15	95	0.05	0.05	EtOH	1	○	○	○
3	60	15	95	0.05	0.05	EtOH	1	○	○	○
4	80	15	95	0.05	0.05	EtOH	1	○	△	○
5	40	10	95	0.05	0.05	EtOH	1	○	○	○
6	50	10	95	0.05	0.05	EtOH	1	○	○	○
7	50	15	95	0.05	0.05	IPA	1	○	○	○
8	50	15	95	0.05	0.05	MeOH	1	○	○	○
9	50	15	95	0.001	0.001	EtOH	1	△	○	○
10	50	15	95	0.02	0.02	EtOH	1	○	○	○
11	50	15	95	0.05	0.05	EtOH	1	○	○	○
12	50	15	95	0.05	0.05	EtOH	2	○	○	○
13	50	15	95	0.05	0.05	EtOH	3	○	△	○
14	50	15	90	0.05	0.05	EtOH	1	○	○	○
15	50	15	98	0.05	0.05	EtOH	1	○	○	○
16	50	15	98	0.02	0.02	EtOH	1	○	○	○
17	50	15	99.9	0.05	0.05	.	1	○	△	○
18	50	15	95	0.05	0.5	EtOH	1	○	△	○

【0041】

実験例2 (比較用)

洗浄成分として、フッ化水素酸に変えて、テトラメチルアンモニウムフルオリド (TMAF) を用いた洗浄実験 (Run No. 19~20) を実験例1と同様に行った。その結果を表2に示す。

【0042】

【表2】

10

20

30

40

Run	操作条件		洗浄液組成 (質量%)			洗浄時間 (分)	評価結果		
	温度 (°C)	圧力 (MPa)	CO <sub>2</sub>	TMAF	アルコール		洗浄性	ダメージ	Low-k膜残渣
19	50	15	95	0.013	EtOH	1	○	○	×
20	50	15	95	0.013	EtOH	3	○	×	×

10

20

30

## 【0043】

## 実験例3 (誘電率)

Siウエハ上に、スピノン方式で、有機シリコン系MSQ原料を塗布・加熱して、MSQ系ポーラスLow-k膜 (誘電率 $k=2.5$ ) を形成した。操作温度50℃、圧力15MPa、CO<sub>2</sub>95質量%、HFO.01質量%、H<sub>2</sub>O0.01質量%、エタノール残部からなる洗浄剤組成物を用い、ポーラスLow-k膜積層ウエハの洗浄処理を1分間行った。洗浄後、ポーラスLow-k膜にAlを蒸着して誘電率を測定したところ、誘電率 $k$ は2.5であった。

40

## 【0044】

別途、ポーラスLow-k膜積層ウエハをフッ化アンモニウム水溶液 (濃度約10%の市販の水溶液系剥離液) で1分間ウェット洗浄した後、超純水でリンスし、室温で窒素をブローしながらスピンド乾燥を行った。上記と同様に誘電率を測定したところ、誘電率 $k$ は2.7であった。

50

## 【 0 0 4 5 】

## 実験例 4 (エッチングレート)

Low-k 膜に対するダメージについての実験を行うため、実験例 3 と同様に形成したポーラス MSQ 系スピノン膜積層ウエハを用いて、表 3 に示すように、TMAF 系 (Run No. 21; 比較用)、本発明例 (Run No. 22~23) についての洗浄実験を行った。洗浄実験前の膜厚を 5000 Å 程度形成しておき、洗浄前と洗浄後の膜厚を光学式膜厚計で測定し、膜の減少量を洗浄時間で割った値をエッチングレートとした。表 3 には、TMAF 系 (Run No. 21) におけるエッチングレート (膜の減少量を洗浄時間で割った値) を 100 としたときの相対値を示した。さらに、MSQ 系 CVD 膜 (Applied Materials 社の「Black Diamond」を使用)、有機系スピノン膜 (ダウ・ケミカル社の「SiLK」(登録商標)を使用) をそれぞれ積層したウエハについても洗浄実験を行い (Run No. 24~25)、結果を表 3 に併記した。

10

## 【 0 0 4 6 】

## 【表 3】

Run	操作条件		洗浄液組成 (質量%)			洗浄時間 (分)	Low-k膜	エッチレート (相対値)
	温度 (°C)	圧力 (MPa)	CO <sub>2</sub>	TMAF	アルコール			
21	50	15	95	0.013	EtOH	3	ポーラスMSQ スピコン膜	100
Run	操作条件		洗浄液組成 (質量%)			洗浄時間 (分)	Low-k膜	エッチレート (相対値)
	温度 (°C)	圧力 (MPa)	CO <sub>2</sub>	HF	H <sub>2</sub> O			
22	50	15	95	0.05	0.05	10	ポーラスMSQ スピコン膜	<5
23	50	15	95	0.025	0.025	10	ポーラスMSQ スピコン膜	<5
24	50	15	95	0.05	0.05	10	MSQ系 CVD膜	<5
25	50	15	95	0.05	0.05	10	有機系 スピコン膜	<5

【0047】

【発明の効果】

本発明の洗浄方法によれば、高圧の流体状二酸化炭素の浸透力とフッ化水素の高い洗浄力によって、パターン倒壊等の不都合を起こさずに、レジスト残渣等の汚染物質を効率よく除去することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

10

20

30

40

50

- 1 二酸化炭素ポンプ
- 2 二酸化炭素送液ポンプ
- 3 洗浄成分タンク
- 4 洗浄成分送液ポンプ
- 5 切り替えバルブ
- 6 アルコールタンク
- 7 アルコール送液ポンプ
- 8 切り替えバルブ
- 9 高圧容器
- 10 恒温槽
- 11 圧力調整弁
- 12 流量計

10

【図 1】

